

Japanese patent publication NO.87-024519

1/1 WPIL - (C) Derwent

AN - 1984-131347 [21]

XA - C1984-055721

TI - Matt coating formed by electrodeposition - using water-soluble acrylic copolymer contg. alkoxy-silane gps. and amino resin

DC - A14 A21 A82 G02 M11

PA - (KAPA) KANSAI PAINT CO LTD

PN - JP59067396 A 19840417 DW1984-21 6p *

AP: 1982JP-0176384 19821008

- JP87024519 B 19870528 DW1987-25

- KR9001830 B 19900324 DW1991-06

PR - 1982JP-0176384 19821008

AB - JP59067396 A

The object to be coated is subjected to electrodeposition coating in an anionic material comprising water-soluble or water-dispersible acrylic copolymer contg. alkoxysilane gp. on side chain and amino resin. The formed coating is then washed with water, if necessary, before being baked to cure.

- The coating has transparent, uniform, mat appearance. It also has high hardness and good adhesion to the base material.
- Monomer components forming the acrylic copolymer are (1) unsatd. monomer contg. polymerisable double bond and alkoxysilane gp. in a molecule, e.g. divinyl dimethoxy silane, divinyl di-beta-methoxyethoxy silane etc., (2) alpha,beta ethylenic unsatd. carboxylic acid such as acrylic acid, methacrylic acid etc., (3) acrylic monomer contg. hydroxyl gp. such as 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate etc. and (4) other radically polymerisable unsatd. monomer such as methyl acrylate, ethyl methacrylate, etc. and the

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-24519

⑤ Int. Cl.⁴
C 25 D 13/00
// C 09 D 5/44

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7141-4K
6845-4J

⑭ 公告 昭和62年(1987)5月28日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 つや消し電着塗装方法

⑯ 特 願 昭57-176384

⑰ 公 開 昭59-67396

⑱ 出 願 昭57(1982)10月8日

⑲ 昭59(1984)4月17日

⑲ 発 明 者 白 井 信 二 平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社技術本部内

⑲ 発 明 者 根 岸 宏 行 平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社技術本部内

⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 尼崎市神崎町33番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 片桐 光治

審 査 官 酒 井 美 知 子

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 被塗物を、アルコキシシラン基を側鎖に有する水溶性または水分散性のアクリル共重合体とアミノ樹脂からなるアニオン性電着塗料浴中で電着塗装し、ついで電着塗膜を水洗し、その後焼付硬化せしめることを特徴とするつや消し電着塗装方法。

発明の詳細な説明

本発明は、つや消し電着塗装方法に関し、さらに詳しくはアルコキシシラン基を含有するアクリル共重合体とアミノ樹脂からなるアニオン性電着塗料浴中で被塗物を電着塗装することにより、長期にわたる生産においても安定で且つ均一なつや消し塗膜を形成するつや消し電着塗装方法に関するものである。

電着塗装方法は、水を溶媒として使用するため火災、爆発などの危険性がなく、工程を自動化して長期間にわたって大量に連続塗装することが可能であること、さらに塗膜厚のコントロールが容易である等多くの利点を有しているため従来から広く利用されている。

しかしながら、電着塗装で得られる塗膜は一般的には光沢のあるものが多く、下塗塗膜として用いる限りにおいては光沢の有無は殆んど問題にならないが、最近における建材関係などの電着塗装による1回塗り仕上げが行なわれる分野ではユー

ザーニーズの多様化により金属光沢感があきられ、現在では落ち着いた雰囲気をかもしだすつや消し塗膜が強く要望されるようになってきた。

もつとも、従来においても電着塗膜の表面をつや消しにする方法として種々の方法が提案されている。

例えば、電着塗料浴中につや消し効果を有する無機質透明顔料を含有せしめ、電着塗装時に塗料の有機樹脂成分と共に無機顔料を析出せしめてつや消し効果を得る方法、電着塗装された被塗物を焼付硬化前に酸性処理液中に浸漬処理する方法、さらに同一電着塗料浴において高光沢から低光沢にわたって所望の光沢を有する塗膜を任意に形成し得る方法としてアミノ樹脂硬化型アニオン性電着塗料に、分子中にスルホン酸基又は硫酸エステル基を有する特定の有機化合物を特定量含有せしめた電着塗料浴中で電着塗装する方法が種々提案されている(特開昭52-137444号、同52-137445号、同52-137446号、同56-106977号公報)。

しかしながら、上記した方法における無機質透明顔料を添加せしめる方法では通常利用し得る無機質透明顔料は比重が2.5以上であるため、電着塗料浴における顔料沈降速度が大きく顔料の沈降を防ぐためには電着塗料浴を常時強く攪拌することが必要不可欠である。また、電着塗料浴の攪拌が十分に行なわれていても被塗物の部位によつて

3

光沢に差を生じ、特に被塗物の上面部は低光沢に、下部面は高光沢になることは避けられない。

また、被塗物を焼付硬化前に酸性処理液中に浸漬処理する方法では酸性物質によつて電着析出塗膜の架橋反応を行なわしめて加熱焼付時の熔融による塗膜の平滑化を抑制することによつて、ピンホール等の塗膜欠陥が残りやすく性能的にすぐれた塗膜が得られにくい。

また、電着塗料にスルホン酸基又は硫酸エステル基を有する有機化合物を添加する方法では電着塗料用基体樹脂（ $-\text{COOH}$ 型）と硬化触媒として用いる例えばスルホン酸基含有有機化合物とでは電気泳動速度、析出特性などがそれぞれ異なるため、電圧、電流密度などの僅かの相違によつて塗膜中への該有機化合物の析出量が変動しその結果つやの程度が異なり安定したつや消し塗膜が得られないという欠点がある。

そこで、本発明者らは上記した欠点のないつや消し塗膜を得る方法として、無機質透明顔料や硬化触媒を添加したり、被塗物を焼付硬化前に酸性処理液中に浸漬したりする手段を全く講じないで、光沢の変動が小さく、且つ被塗物の形状等にかかわらず安定したつや消し塗膜を電着塗装で得ることを目的に鋭意研究を重ねた結果、電着塗料としてアルコキシシラン基を側鎖に有する水溶性または水分散性のアクリル共重合体とアミノ樹脂からなるアニオン性電着塗料を用いることによつて上記目的が達成できることを見出し本発明の完成に至つた。

かくして、本発明に従えば、被塗物を、アルコキシシラン基を側鎖に有する水溶性または水分散性のアクリル共重合体とアミノ樹脂からなるアニオン性電着塗料浴中で電着塗装し、ついで電着塗膜を水洗し、その後焼付硬化せしめることを特徴とするつや消し電着塗装方法が提供される。

通常、電着塗装して得られる塗膜は表面が緻密で、微細な粗面を形成してつや消し状態であり、これを焼付硬化すると熔融フローして表面が平滑となり光沢のある塗膜になる。しかしながら、本発明方法では電着塗料の基体樹脂として用いるアクリル共重合体が側鎖にアルコキシシラン基を有しているため、このものがアクリル共重合体を中和し、水を加えて水溶性化（又は水分散化）させる際に加水分解してシラノール（ $-\text{Si}-\text{OH}$ ）を

4

生成し、また該シラノール同志の縮合により $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合を生成して粒子内ゲル構造を有する微細なデイスパーション粒子を形成するので、このものを電着塗装して得られる塗膜は微細な粗面を形成し、これを焼付硬化しても塗膜は完全には熔融フローすることなく粗面を維持するので得られる塗膜はつや消し状態になる。

かくして得られるつや消し塗膜は、美観に優れた透明均一なつや消しを呈し且つアクリル共重合体が $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有するため塗膜は硬度が高く素地に対する付着性も優れている。また、電着塗料の粒子内ゲル構造の形成は粒子が均一に分散してから速に行なわれるので、分散粒子は短時間で安定化し、経時によつて沈降したりすることがないので光沢むらも生じない。さらに経時による分散粒子の粒子径や電着塗膜状態の変化が殆んどないので連続塗装を行なつても光沢、塗膜の析出量、塗膜性能等の変化が少なく安定したつや消し塗膜を得ることが可能である。

本発明において使用し得る電着塗料は、アルコキシシラン基を側鎖に有する水溶性または水分散性のアクリル共重合体とアミノ樹脂からなるアニオン性電着塗料であつて、アクリル共重合体を形成するモノマー成分は、

- (1) 分子内に重合性不飽和二重結合とアルコキシシラン基とを含有する不飽和モノマー
- (2) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸
- (3) 水酸基含有アクリル系モノマー及び
- (4) その他上記以外のラジカル重合性不飽和モノマー

上記(1)の重合性不飽和二重結合とアルコキシシラン基を含有する不飽和モノマーは、これにより共重合体中にアルコキシシラン基を導入するモノマー成分であり、その例は、

ジビニルジメトキシシラン
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

ジビニル- β -ジメトキシエトキシシラン
 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ 、

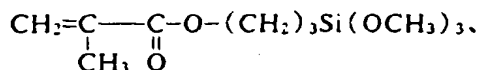
ビニルトリメトキシシラン
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、

ビニルトリエトキシシラン
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、

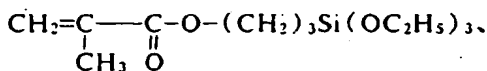
ビニルトリス- β -メトキシエトキシシラン
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、

5

γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン



γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン



などのような不飽和ジ-またはトリアルコキシシラン化合物(あるいはアルコキシアルコキシ)シラン化合物である。就中、不飽和トリアルコキシシラン化合物が好適である。

成分(1)のアルコキシシラン化合物は、使用される全モノマーの合計量規準で1~10重量%、好ましくは2~7重量%含有せしめられる。使用量が1重量%未満ではつや消し塗膜が得られず、他方10重量%を超えると分散粒子が粗大化し分散粒子が沈降したり塗膜が不均一になる。

上記(2)のα、β-エチレン性不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸などであり、このモノマーの使用によりアクリル共重合体中にカルボキシル基が導入され共重合体は水溶性化または水分散性化せしめられる。α、β-エチレン性不飽和カルボン酸の使用量は該共重合体の酸価が20~150、好ましくは30~100となるような割合で使用するのがよい。該共重合体の酸価が30より小さいと水溶性化もしくは水分散性化が幾分不十分となり、他方、酸価が100を超えると得られる塗膜の耐水性が低下するおそれがある。

上記(3)の水酸基含有アクリル系モノマーの例は、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどであり、このモノマーの使用によりアクリル共重合体中に水酸基が導入され、アミノ樹脂と反応して架橋反応を行なう。水酸基含有アクリル系モノマーの使用量は水酸基価が30~200好ましくは50~150となるような割合で使用する。該共重合体の水酸基価が30未満では塗膜性能が劣り、他方水酸基価が200を超えると塗膜の耐水性が悪くなる。

6

また、上記(4)のその他のラジカル重合性不飽和モノマーとしては、アクリル共重合体を構成する残りの成分であり、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキル(C₁~₁₈)エステル; スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー; アクリル酸又はメタクリル酸のアミド化合物; アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど通常アクリル樹脂の合成に用いられる公知のモノマーを使用することができる。

これら不飽和単量体(1)~(4)は所望の物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、或いは2種以上組合わせて使用することができる。

上記不飽和単量体(1)~(4)の共重合は、アクリル系共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等を用いて行なうことができる。有利には、溶液重合法に従って行なうことが好ましく、上記2成分を適当な不活性溶媒中で、重合触媒の存在下に、通常約0~約180℃、好ましくは約40~約170℃の反応温度において、約1~20時間、好ましくは約4~約10時間反応を続けることにより行なうことができる。

使用する溶媒としては、該共重合反応中にゲル化が生じないように、生成する共重合体を溶解しかつ水と混和し得る溶媒を使用することが望ましい。かかる溶媒としては例えば、セロソルブ系溶媒、カルビトール系溶媒、グライム系溶媒、セロソルブアセテート系溶媒、アルコール系溶媒などが使用できる。

また、重合触媒としては、例えばアゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルフィン類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物などを用いることができる。

かくして得られるアクリル共重合体は、20~

150の酸価、30~200の水酸基価を有し、また約10000~100000、好適には約20000~約60000の範囲の数平均分子量を有するものである。分子量が10000より小さいと耐久性において必ずしも十分に満足できる塗膜を与えず、また分子量が10000を超えると樹脂が高粘度化して水分散時に均一な微粒子を形成しにくくなる欠点がある。

上記アクリル共重合体の水溶性化もしくは水分散化は通常の方法に従って行なうことができ、例えば上記の如くして製造されたアルコキシシラン基、水酸基およびカルボキシル基を含有するアクリル共重合体を、該カルボキシル基に対して0.5~1.0当量のアミン化合物、例えばモノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族アミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、ピリジン、ピペリジン、などの環状アミン類およびアンモニア等を用いて処理することにより行なうことができる。

また、本発明において、上記アクリル共重合体の架橋剤として使用されるアミノ樹脂としては従来から公知のメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂などが挙げられるが、中でも好適なものはアルコキシメチル化メラミン樹脂であつて、メチルエーテル化型または炭素数4以下のアルコールとの混合エーテル化型のものである。

電着塗料浴の調製は、上記アクリル共重合体とアミノ樹脂とを固形分重量比で9:1~3:7の範囲で配合し、これに前記した中和剤及び補助溶剤（例えばアルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤など）を加え水で希釈することによつて行なわれる。該電着塗料浴には必要に応じて顔料、染料またはその他の着色剤の他に通常用いられる種々の添加剤を使用しても一向に構わない。

本発明における電着塗装を実施する場合の電着塗料浴の固形分濃度は4~15重量%が適当である。4重量%以下の場合には塗装電圧が高くなりすぎ、15重量%以上では塗装系の系外への損失が大きき経済的でない。また、電着塗装は電着塗料浴温15~35℃、塗装電圧80~350V及び処理時間1~5分の条件で通常行なわれる。

電着塗装された被塗物は水洗され、ついで150~200℃で15~60分間加熱硬化される。電着された被塗物を加熱硬化させる前に水洗しないと、電

着された被塗物の表面に付着している電着されていない塗料が加熱硬化されて電着粗面を平滑化し、つや消し塗膜を形成して初期のつや消し電着塗膜が得られない。かくして、所望のつや消し効果を有する電着塗膜が形成される。

本発明のつや消し電着塗装方法に適用できる被塗物は導電性を有するものであれば特に限定されないが、被塗物としてアルミニウム又はアルミニウム合金を用いた場合には、平滑性等の性能にも優れた均一なつや消し塗膜が得られ且つ耐アルカリ性、耐酸性、耐候性においてもつや有りクリアーと同等の性能を有する塗膜を形成できることから特に本発明の方法が好適である。

次に、実施例により本発明をさらに説明する。実施例中「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を意味する。

アクリル共重合体製造例 1

反応容器中にイソプロピルアルコール55部を仕込み80℃に保持した中へ、スチレン15部、メチルメタクリレート31部、n-ブチルアクリレート19部、エチルアクリレート10部、ヒドロキシエチルアクリレート15部、アクリル酸7部、 α -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学社製）3部及びアゾビスジメチルバレロニトリル1.0部の混合物を3時間を要して滴下し、滴下終了後1時間この温度に保ち、ついでアゾビスジメチルバレロニトリル1部とブチルセロソルブ13部を滴下してさらに80℃で4時間反応を続けた。

反応終了後ベンジルアルコールで固形分53%に調製し、重合率100%、数平均分子量約30000、酸価53、水酸基価72のアクリル共重合体ワニスを得た。

アクリル共重合体製造例 2~4

下記表-1に示すモノマー配合に基づき上記製造例1と同様にしてアクリル共重合体ワニスを製造した。

9

10

表 1

試料名 原 料	アクリル共重合体製造例		
	2	3	4
スチレン	36部	20部	34部
メチルメタクリレート		30 "	
n-ブチルアクリレート	36 "		38 "
エチルアクリレート		25 "	
アクリル酸	8 "		8 "
メタクリル酸		5 "	
ヒドロキシエチルアクリレート	12 "		17 "
ヒドロキシエチルメタクリレート		15 "	
KBM 503		5 "	
KBM 1003 ^{*1}	8 "		
KBC 1003 ^{*2}			3 "
アゾビスジメチルバレロニトリル	2 "	2 "	2 "
酸 価	64	31	63
水酸基価	57	64	82
分子量	20000	35000	20000

*1:ビニルトリエトキシシラン、信越化学社製

*2:ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、信越化学社製

実施例 1

製造例1で得られたアクリル共重合体ワニス

表

2

電 圧	実 施 例 1			
	120V	150V	180V	210V
塗膜性能				
塗膜厚(μ)	7	9	12	16
光 沢(60°)	30	25	20	20
塗膜の外観 (肉眼によるつや消しの均一性)	良 好	良 好	良 好	良 好

100部に該共重合体のカルボキシル基に対して0.8当量のトリエチルアミン及びサイメル303(三井東圧社製メラミン樹脂)47部を加え均一に混合した。かくして得られた電着塗料組成物に脱イオン水を加えて固形分12%として電着塗装に供した。

この電着塗料組成物を電着塗装試験装置に入れ、6063Sアルミニウム合金板にアルマイト処理を施したもの(アルマイト皮膜厚9 μ)を被塗物(陽極)として、浴温22℃、電圧120Vで3分間通電した。また電圧150V、180V及び210Vの各々について3分間通電したときの塗板を3枚作成した。電着終了後、これらの塗板を水洗し180℃で30分間焼付硬化させた。得られた電着塗膜の性能試験結果を下記表-2に示す。

11

12

電 圧 塗膜性能	実 施 例 1			
	120V	150V	180V	210V
付着性(ゴバン目)	良 好	良 好	良 好	良 好
耐アルカリ性 (1%NaOH水溶液72時間浸漬)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

実施例 2～4

下記表-3に示す配合に基づき、実施例1と同様にして電着塗料組成物を調製し、且つ電圧を150Vにして実施例1と同様にして電着塗膜を作成した。得られた電着塗膜の性能試験結果を表-4に示す。

表 - 3

原 料	実 施 例		
	2	3	4
製造例2のアクリル共重合体	100部		
製造例3のアクリル共重合体		100部	
製造例4のアクリル共重合体			100部
ニカラックMX-40 ※3	40 //	47 //	
サイメル303			45 //

※3:ブトキシメトキシメチロールメラミン、
三和ケミカル社製

表 - 4

塗膜性能	実施例 2	実施例 3	実施例 4
塗膜厚(μ)	10	9	10
光 沢(60°)	7	15	26
塗膜の外観(肉眼による つや消しの均一性)	良好	良好	良好
付着性(ゴバン目)	良好	良好	良好
耐アルカリ性(1%NaOH水 溶液72時間浸漬)	異常 なし	異常 なし	異常 なし